

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-004302

(43)Date of publication of application : 14.01.1993

(51)Int.Cl.

B32B 15/08
B32B 7/04
F16F 15/02

(21)Application number : 03-181897

(71)Applicant : KOBE STEEL LTD

(22)Date of filing : 26.06.1991

(72)Inventor : SAKAI HIROHIKO

MIKI KENJI

KAMIGAKI TADAYOSHI

SATO MOTOO

SAITO TAKASHI

(54) STEEL SHEET COMPOUNDED WITH RESIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the above steel sheet compounded with a resin having stabilized high adhesive strength without generating resin peeling at the time of various molding processing.

CONSTITUTION: In the steel sheet compounded with a resin possessing an iron- zinc alloy layer which is heated continuously and alloying-treated after both surface layers of the steel sheet is plated with molten zinc and constituted of at least two steel sheets and an intermediate layer of a viscoelastic substance, a coupling agent treatment is performed on the surface of the iron-zinc alloy layer and a collapsing rate of the surface of the steel sheet is processed within a range of 10-80%. At least one or two kinds of silane coupling agent, titanate coupling agent, aluminum coupling agent and zircoaluminate coupling agent are preferable as the coupling agent and a quantity of a coating film of 0.5-100mg/m² of the coupling agent after drying should be preferable.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In the resin compound-die steel plate which has the iron-zinc alloy layer by which was heated continuously and alloying processing was carried out after hot dip zining was carried out to both the surface layers of a steel plate; and consists of these two or more steel plates and a viscoelastic-substance interlayer The resin compound-die steel plate excellent in the bond strength characterized by performing coupling agent processing to this iron-zinc alloy layer front face, and being processed on the range whose rate of crushing on this front face of a steel plate is 10 - 80%.

[Claim 2] The resin compound-die steel plate according to claim 1 whose coupling agent is one sort of a silane coupling agent, a titanate system coupling agent, an aluminate coupling agent, and a zircoaluminate system coupling agent, or two sorts or more.

[Claim 3] The resin compound-die steel plate according to claim 1 whose amount of coats after desiccation of a coupling agent is 0.5 - 100 mg/m².

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Industrial Application] This invention relates to the resin laminated damping steel sheet in which was applied to the resin compound-die steel plate, and was more excellent in corrosion resistance to operating environment conditions at the detail, and especially the bond strength that influences press-forming nature again was excellent.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the demand of silence nature and silence has increased in various kinds of fields. In the goods field which uses prime movers, such as an automobile and a homeuse-electronics product, especially, or the field with the need of controlling the vibration and the noise from the outside effectively like the building-materials application used for a building, application of a useful laminated damping steel sheet is positively advanced to absorption of this vibration and noise energy.

[0003] A steel plate, various plating steel plates, a stainless steel plate, an aluminum plate, a titanium plate, and the so-called restricted type which used the synthetic-resin plate etc. for epidermis material further, and put viscoelasticity macromolecule resin between these two epidermis plates of composite (high-damping material) are applied to this.

[0004] When used for a structural member, the reinforcement of a composite-steel plate is required, and it is common that a steel plate is used as an epidermis plate. Furthermore, when the corrosion resistance under an operating environment is required, the surface treated steel sheet represented by various plating steel plates is used. A hot-dip zinc-coated carbon steel sheet with much [in order to secure corrosion resistance especially] plating coating weight is adopted, and in order to secure the paintwork on the front face of a steel plate, the steel plate with which alloying processing was performed so that JP,54-2911,B might see is adopted in many cases. Moreover, as an approach of performing alloying processing, continuation heat-treatment which is looked at by JP,35-15073,B is performed widely.

[0005] However, in the resin compound-die steel plate using the steel plate which performed such alloying processing, the bond strength of the viscoelasticity intermediate product and steel plate which were put between steel plates produced exfoliation at the time of fabrication depending on the case rather than was enough, and there was a fault which brings about the fatal defect referred to as being unable to perform fabrication well.

[0006] This invention cancels the fault of the above-mentioned conventional technique, and it aims at offering stably the resin compound-die steel plate which has the outstanding bond strength whose shaping is attained by low cost in various configurations in the resin compound-die steel plate using the steel plate which performed alloying processing, without producing resin exfoliation at the time of fabrication.

[0007]

[Means for Solving the Problem] Then, as a result of this invention person's etc. investigating the above-mentioned cause in a detail, the following things became clear. That is, first, since the adhesion at the

time of a laminated damping steel sheet lamination was imperfect, it became clear that the bond strength of resin and a steel plate became low. Furthermore, when it investigates in a detail, it is detailed in the front face of the plating steel plate which carried out alloying processing, and much irregularity is shown in it, and when laminated in a compound-die steel plate, since the viscosity of resin is high, it cannot follow in footsteps of irregularity on the front face of a steel plate enough, and cannot get used to it. Consequently, the true touch area (area which a steel plate front face and resin contact and contributes to adhesion) on a viscoelasticity intermediate product (macromolecule resin) and the front face of a steel plate decreased, and it became clear that the bond strength which can be equal to fabrication was not obtained.

[0008] As the cure, even if it was the case that the viscosity of viscoelasticity macromolecule resin was high, at the lamination process, it is giving the surface roughness to which resin's can follow in footsteps of irregularity of an epidermis steel plate front face, and it became clear that the outstanding bond strength is obtained. Furthermore, it became clear by making resin and a steel plate react to the steel plate (for it to react) front face in contact with macromolecule resin according to a steel plate / resin interface by performing coupling agent processing for the improvement in bonding strength with resin and a steel plate to have been attained. This invention is made here based on the above knowledge.

[0009] Namely, after hot dip zincing of this invention is carried out to both the surface layers of a steel plate, it has the iron-zinc alloy layer by which was heated continuously and alloying processing was carried out, and sets it to the resin compound-die steel plate which consists of these two or more steel plates and a viscoelastic-substance interlayer. Let the resin compound-die steel plate excellent in the bond strength characterized by performing coupling agent processing to this iron-zinc alloy layer front face, and being processed on the range whose rate of crushing on this front face of a steel plate is 10 - 80% be a summary.

[0010] This invention is explained further in full detail below.

[Function]

[0011] Although especially the thickness of the viscoelasticity intermediate product (macromolecule resin) layer used for the resin compound-die steel plate in this invention is not restricted, the range of 10-300 micrometers is desirable, and when it desires much more improvement in the vibration-deadening engine performance, the range of 30-80 micrometers is preferably good. Since the effectiveness that resin film thickness changes and carries out stripping of the vibration-deadening engine performance of resin, i.e., the vibrational energy from the outside, to heat energy in 10 micrometers or less declines rapidly and it becomes impossible to demonstrate the property of laminated damping steel sheet original, it is not desirable. On the other hand, even if resin film thickness exceeds 300 micrometers, although there is no fall of the vibration-deadening engine performance itself, the difference of the reinforcement of resin itself and a steel plate on the strength becomes large too much, at the time of processing shaping on laminated damping steel sheet practical use, the amount of gaps of a steel plate edge becomes large, and it becomes disadvantageous.

[0012] In this invention, in the interface of macromolecule resin (viscoelasticity intermediate product) and an epidermis steel plate, in order to raise the contact condition of the resin and the iron-zinc alloy layer which have high viscosity at the time of a lamination and to secure a true touch area, the front face where the irregularity of alloying processing material is intense is processed by the approach of rolling and others, and the rate of crushing on the front face of a steel plate is managed to 10 - 80%. By this, by adjusting the center line average of roughness height (Ra) to the range of 0.3-2.0 micrometers, the flattery of resin with high viscosity in the irregularity on the front face of a steel plate will be attained at the time of a lamination, not only the anchor effect by the irregularity on the front face of a steel plate but a true touch area will increase, and high bond strength will be obtained.

[0013] The rate of crushing on the front face of a steel plate cannot reduce irregularity on the front face of a steel plate at 10% or less, and since resin with high viscosity cannot follow in footsteps of surface irregularity, the improvement effect of contact reinforcement is not accepted. Since rolling workability becomes high, a crack occurs in a plating layer and destruction of the plating layer itself is produced when securing with rolling on the other hand in order to secure the rate of crushing 80% or more is

considered, bond strength will fall conversely. Therefore, what is necessary is just to manage the surface rate of crushing in 10 - 80% of range.

[0014] In addition, in order to make the number of the functional group of a coupling agent, and the functional groups of resin which contributes to adhesion increase, it is necessary to make high the true touch area of a steel plate front face and resin. For that purpose, since a touch area becomes small in a steel plate front face in respect of [concavo-convex / which is not almost] smooth, the managed concave convex is desirable. Therefore, it is desirable to manage in the range whose Ra specified by the center line average of roughness height is 0.3-2.0 micrometers. The granularity of the front face of an alloying processing as is 2.0-4 micrometers, and on the big front face of such granularity, a true touch area also falls at the same time an anchor effect is not demonstrated, since resin cannot follow in footsteps of irregularity, and bond strength does not become high. Especially this phenomenon is remarkable when the viscosity of the resin at the time of a lamination is high. When viscosity in case a steel plate front face and resin contact and react is 100 or more centipoises, specifically, it becomes remarkable. On the other hand, if surface roughness becomes the detailed irregularity of 0.3 micrometers or less, the anchor effect demonstrated because the irregularity on the front face of a steel plate bites in a resin layer will become small, and a true touch area will also become small, the touch area of the steel plate and resin which are contributed to adhesion cannot be secured, and bond strength will not become high.

[0015] Therefore, the rate of crushing on the front face of a steel plate is specified in 10 - 80% of range. Furthermore, it is desirable to adjust surface roughness to the range of 0.3-2.0 micrometers by Ra. In order to acquire this surface situation, the approach of **, such as performing slight rolling (skin pass) usually performed with cold rolled sheet steel, is mentioned. Moreover, what is necessary is just to take the approach of adjusting the rate of an imprint, using the roll which carried out dull processing of the roll for rolling by the usual approaches, such as shot blasting, so that it may become predetermined granularity in order to obtain center line granularity Ra in the predetermined range.

[0016] Especially the thickness of a plating layer is not limited and can be applied to the thing of the range of the amount of superintendent officers used by usually carrying out alloying processing, i.e., the large range of 20 - 80 g/m². Moreover, it is not restricted especially about the board thickness of a steel plate, either. As a viscoelasticity intermediate product used for this invention, various kinds of resin excellent in the vibration-deadening engine performance is usable, for example, the macromolecule resin of various resin systems of **, such as a polyolefine system, a polyester system, acrylic, an acetic-acid vinyl system, a vinyl chloride system, and acrylic, is usable. Moreover, application of the heat-curing mold resin accompanied by crosslinking reaction and thermoplastic mold resin without crosslinking reaction is possible, and it cannot be overemphasized that a resin system is not restricted at all.

[0017] Like ****, the bond strength which whose bonding strength on a resin front face and the front face of a steel plate improved as mentioned above by the rate of crushing and performing coupling processing further by this invention although high contact reinforcement will be obtained if surface roughness is managed further, and was further excellent in the plating steel plate front face in contact with a viscoelasticity intermediate product is obtained.

[0018] That is, when the metal which is the resin and the inorganic material which are an organic material was compounded, control of the interface which a heterogeneous ingredient touches is important, the coupling agent which functions as this point and interface reforming material is very effective, it acted as both binder in the interface which resin and a steel plate touch, and it became clear that bond strength improved.

[0019] Although a coupling agent makes organic and inorganic react, and has the effectiveness which strengthens inorganic and organic association and it is widely used in the coating field, the dyeing field, etc. In this invention, a cup RIKAGU agent acts as both binder in the interface which resin and a steel plate touch. Bond strength is raised and one sort or two sorts or more of use of a silane coupling agent, a titanate system coupling agent, an aluminate coupling agent, and a zircoaluminate system coupling agent is very effective especially.

[0020] A silane coupling agent is a general formula $YSiX_3$ (however, Y is the organic functional group

in which the organic matrix of synthetic resin and association are possible). for example, a vinyl group, an epoxy group, the amino group, an amide group, a sulfhydryl group, etc. are mentioned, and the alkoxy group which X is the radical of the hydrolysis nature combined with the silicon atom, for example, is shown by OR is mentioned. Are expressed, and for example, alkoxy group OR hydrolyzes with external moisture, and the operation function changes to a silanol group. While the generated silanol (OH) YSi 3 carries out a dehydration condensation reaction to the OH radical combined with the front face of a steel plate metallurgy group filler, builds siloxane association and combines with a metal firmly, the organic functional group Y functions as reacting with the organic front face of resin and performing *****.

[0021] The above-mentioned organic functional group Y is selected according to the class of resin mentioned later. For example, if the organic functional group Y is a vinyl group, unsaturated polyester, an acrylic, polyethylene, etc. are suitable for resin, and if the organic functional group Y is an epoxy group, epoxy, urethane, a melamine, thermosetting polyester, denaturation polyethylene, etc. are suitable for resin. Moreover, when the organic functional group Y is an amino group, epoxy, urethane, a melamine, thermosetting polyester, denaturation polyethylene, a polyvinyl chloride, etc. are suitable for resin.

[0022] A zircoaluminate system coupling agent makes a zirconium/aluminum main frames, various organic ligands are combined with this, one of the organic ligands is constituted so that the inorganic part of a molecule may make a canal and a hydrophilic property stability and may be obtained, and other one has an organic functional group. As a functional group which it has in a JIRUKO aluminate coupling agent, they are the amino group, a carboxyl group, a metacryloxy radical, a fatty acid, etc. As a reaction of such a coupling agent, when a reaction with polyester resin/metal plate is considered, for example, it combines with a front face through a metal plate front face, an oxo-radical, or a hydroxyl group, and the ligation reaction of a zirconium and the aluminum element is carried out to the OH radical of polyester in the carboxyl group of zircoaluminate. For this reason, the bond strength of a metal plate and resin improves.

[0023] A titanate system coupling agent is a coupling agent which contained titanium as a central element, for example, has what has (1) isopropoxy group, the thing which has the residue of (2) oxy-acetic acid, and the thing which has the residue of (3) ethylene glycol as a class of hydrophilic group combined with central element titanium.

[0024] An aluminate coupling agent is a coupling agent of the aluminum organic compound which contained aluminum as a central element, for example, has alcoholate [aluminum (OR)₃ and R:saturated hydrocarbon] and chelates [what has in a molecule the part combined with hydrophilic solid-states (-COOH, -OH, etc.), and the parts (alkyl acetoacetic-acid radical etc.) which keep good relations to the organic substance (ARUKO oxy-radical etc.)].

[0025] The coupling agent which is not hydrolyzed also adds acids, such as a small amount of acetic acid, and the coupling agent which becomes possible also has hydrolysis all effective in this invention at coupling agents other than the above.

[0026] Coupling agent processing uses the above-mentioned coupling agent, and after hydrolysis, it paints it so that it may be approaches, such as a roll coater, and the amount of coats after desiccation may become 0.5 - 100 mg/m² on the front face of visco-elastic polymers or the visco-elastic polymers containing a conductive filler (viscoelastic-substance interlayer), and the metal plate to paste up. As for effectiveness, the improvement in adhesion has few amounts of coats after desiccation of a coupling agent in two or less 0.5 mg/m. Moreover, if the amount of coats after desiccation exceeds 100 mg/m², exfoliation will occur from between coupling agent layers, and adhesion will deteriorate. Therefore, it is desirable to set the amount of coats of the coupling agent after spreading / desiccation to 0.5-100mg/m² on a metal plate front face. In addition, although not limited especially about the drying temperature of a coupling agent, 100-180-degree C desiccation is desirable. Moreover, as for a coupling agent and visco-elastic polymers, it is desirable to exceed 180 degrees C and to make it react at less than 250 degrees C.

[0027] Next, the example of this invention is shown.

[0028]

[Example] The continuous casting aluminum-killed-steel plate of 0.8mm of board thickness was used, after carrying out hot-dip-zincing processing, alloying processing (zinc metsuke amount 45/45 g/m²) was performed, and the steel plate which adjusted the rate of crushing and surface roughness on the front face of a steel plate was used as the skin steel plate. Furthermore, it is [Table 1] to a steel plate front face.

区 分	鋼板表面の 潰れ率 (%)	中心線 表面粗さ Ra(μm)	カップリング剤の 種類	カップリング剤の 乾燥後の皮膜量 (mg/m ²)	T剥離強度 (kg/25mm)
比較例 1	50	1.0	シランカップリング剤	0.1	6.5
本発明例 1				10	13.0
" 2				80	12.5
比較例 2				150	7.0
" 3			チタネート系 カップリング剤	0.1	6.0
本発明例 3				0.5	12.0
" 4				50	13.0
比較例 4				150	6.5
" 5			アルミニウム系 カップリング剤	0.1	6.0
本発明例 5				10	13.5
" 6				50	13.5
比較例 6				150	7.0
" 7			ジルコアルミネート系 カップリング剤	0.1	6.5
本発明例 7				0.5	13.5
" 8				50	14.0
比較例 8				150	7.0

(注) シランカップリング剤は信越シリコーン社製KBM403を使用した。

チタネート系カップリング剤は味の素(株)社製KR44を使用した。

アルミニウム系カップリング剤は味の素(株)社製AL-Mを使用した。

ジルコアルミネート系カップリング剤は楠本化成(株)製CPGを使用した。

[Table 2]

区 分	鋼板表面の 潰れ率 (%)	中心線 表面粗さ Ra(μm)	カップリング剤の 種類	カップリング剤の 乾燥後の皮膜量 (mg/m ²)	T剥離強度 (kg/25mm)
比較例 9	80	0.8	シランカップリング剤 +チタネート系 カップリング剤	0.1	6.0
本発明例 9				0.5	14.0
" 10				100	14.0
比較例 10				150	6.0
比較例 11	0	3.0	チタネート系 カップリング剤	50	7.5
本発明例 11	10	2.0		"	13.0
" 12	80	0.8		"	12.0
比較例 12	90	0.9		"	7.5
" 13	0	3.0	アルミニウム系 カップリング剤	"	7.0
本発明例 13	80	0.8		"	13.0
比較例 14	90	0.9		"	7.5
" 15	0	3.0	シランカップリング剤	0	6.0
" 16				50	6.5
" 17				150	7.0
" 18				50	7.0

(注) カップリング剤については表1の脚注を参照。

It was alike, and coupling agent processing was performed so that it might be shown.

[0029] That is, after hydrolyzing a coupling agent, as shown in Tables 1 and 2, the coupling agent was applied to the skin steel plate front face by the roll coater, and after desiccation, it applied so that the thickness after drying visco-elastic polymers on the skin steel plate might be set to 50 micrometers. The

average molecular weight 12.000 and the Tg=-10 degree C polyester resin which blended the 5 sections (product made from a Japanese polyurethane industry) of koro roots L as a cross linking agent as viscoelastic polymers were used. The compound-die sound deadener was obtained for other skin steel plates which performed the still more nearly same coupling agent processing on it superposition and by carrying out press forming after drying spreading resin. T peel strength of this compound-die sound deadener was evaluated. T peel strength was measured according to JISK6854. The result is written together to Tables 1 and 2.

[0030] The rate of crushing on the front face of a steel plate is suitable, and each example of this invention which performed coupling agent processing shows the outstanding bond strength so that more clearly than Tables 1 and 2.

[0031]

[Effect of the Invention] The lamination of a resin compound-die steel plate which has the stable high bond strength is possible, without producing resin exfoliation in the resin compound-die steel plate which consists of two or more steel plates and a viscoelasticity intermediate product layer at the time of various kinds of fabrication according to this invention, as explained in full detail above.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-4302

(43)公開日 平成5年(1993)1月14日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 15/08		D 7148-4F		
	7/04	7188-4F		
F 1 6 F 15/02		Q 9138-3J		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-181897

(22)出願日 平成3年(1991)6月26日

(71)出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号

(72)発明者 堺 裕彦

兵庫県加古川市加古川町北在家736-1

(72)発明者 三木賢二

兵庫県姫路市花影町1-15

(72)発明者 上垣忠義

兵庫県加古川市神野町石守575-19

(72)発明者 佐藤始夫

兵庫県加古郡稲美町六分-1178の664

(74)代理人 弁理士 中村 尚

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 樹脂複合型鋼板

(57)【要約】

【目的】 各種の成形加工時に樹脂剥離を生じることなく、安定した高い接着強度を有する樹脂複合型鋼板を提供する。

【構成】 鋼板の両表面層に溶融亜鉛めっきされた後、連続的に加熱され合金化処理された鉄-亜鉛合金層を有し、該鋼板2枚以上と粘弾性物質中間層とから構成される樹脂複合型鋼板において、該鉄-亜鉛合金層表面にカップリング剤処理が施され、かつ、該鋼板表面の潰れ率が10~80%の範囲に加工されていることを特徴としている。カップリング剤としては、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、ジルコアルミニート系カップリング剤の1種又は2種以上が好適であり、カップリング剤の乾燥後の皮膜量は0.5~100mg/m²が好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 鋼板の両表面層に熔融亜鉛めっきされた後、連続的に加熱され合金化処理された鉄-亜鉛合金層を有し、該鋼板2枚以上と粘弾性物質中間層とから構成される樹脂複合型鋼板において、該鉄-亜鉛合金層表面にカップリング剤処理が施され、かつ、該鋼板表面の潰れ率が10～80%の範囲に加工されていることを特徴とする接着強度に優れた樹脂複合型鋼板。

【請求項2】 カップリング剤が、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、ジルコアルミニート系カップリング剤の1種又は2種以上である請求項1に記載の樹脂複合型鋼板。

【請求項3】 カップリング剤の乾燥後の皮膜量が0.5～100mg/m²である請求項1に記載の樹脂複合型鋼板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は樹脂複合型鋼板に係り、より詳細には、使用環境条件に対して耐食性に優れ、かつまた、プレス成形性を左右する接着強度が特に優れた樹脂複合型制振鋼板に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、各種の分野において静音性・静粛性の要求が高まってきた。特に、自動車、家庭電器製品等の原動機を使用する商品分野、或いは建築物に使用される建材用途のように外部からの振動・騒音を効果的に抑制する必要がある分野では、この振動・騒音エネルギーの吸収に有用な制振鋼板の適用が積極的に進められている。

【0003】これには、鋼板、各種めっき鋼板、ステンレス鋼板、アルミニウム板、チタン板、更には合成樹脂板等を表皮材に使用し、この2枚の表皮板間に粘弾性高分子樹脂を挟み込んだ、いわゆる、拘束型の複合材(制振材料)が適用されている。

【0004】構造部材に使用される場合には複合鋼板の強度が必要であり、表皮板として鋼板が使用されるのが一般的である。更に使用環境下での耐食性が必要な場合には、各種めっき鋼板に代表される表面処理鋼板が使用される。特に、耐食性を確保するためには、めっき付着量の多い熔融亜鉛めっき鋼板が採用され、鋼板表面の塗装性を確保するためには、特公昭54-2911号公報に見られるように合金化処理が施された鋼板を採用することが多い。また、合金化処理を行う方法としては、特公昭35-15073号公報に見られるような連続加熱処理が広く行われている。

【0005】しかし、このような合金化処理を行った鋼板を用いた樹脂複合型鋼板では、鋼板間に挟み込んだ粘弾性中間物質と鋼板との接着強度が充分ではなく、場合によっては成形加工時に剥離を生じ、成形加工がうまく

行えないと言う致命的な欠陥をもたらす欠点があった。

【0006】本発明は、上記従来技術の欠点を解消し、合金化処理を行った鋼板を用いた樹脂複合型鋼板において、成形加工時に樹脂剥離を生じることなく種々の形状に成形が可能となる優れた接着強度を有する樹脂複合型鋼板を安定的に且つ低コストで提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者等は、前述の原因を詳細に調査した結果、以下のことが判明した。すなわち、まず、制振鋼板ラミネート時の接着が不完全であるため、樹脂と鋼板との接着強度が低くなることが判明した。更に詳細に調査したところ、合金化処理しためっき鋼板の表面には、微細で多くの凹凸があり、複合型鋼板にラミネートする時に樹脂の粘度が高いため鋼板表面の凹凸に十分追従して馴染むことができない。その結果、粘弾性中間物質(高分子樹脂)と鋼板表面との真実接触面積(鋼板表面と樹脂が接触し、接着に寄与する面積)が減少し、成形加工に耐えられる接着強度が得られないことが判明した。

【0008】その対策としては、ラミネート工程で粘弾性高分子樹脂の粘度が高い場合であっても、表皮鋼板表面の凹凸に樹脂が追従できる表面粗度を持たせることで、優れた接着強度が得られることが明らかになった。更に、高分子樹脂と接触する(反応する)鋼板表面にカップリング剤処理を施すことで、鋼板/樹脂界面で樹脂と鋼板とを反応させることにより、樹脂と鋼板との結合力向上が可能となることが判明した。以上の知見に基づき、ここに本発明をなしたものである。

【0009】すなわち、本発明は、鋼板の両表面層に熔融亜鉛めっきされた後、連続的に加熱され合金化処理された鉄-亜鉛合金層を有し、該鋼板2枚以上と粘弾性物質中間層とから構成される樹脂複合型鋼板において、該鉄-亜鉛合金層表面にカップリング剤処理が施され、かつ、該鋼板表面の潰れ率が10～80%の範囲に加工されていることを特徴とする接着強度に優れた樹脂複合型鋼板を要旨とするものである。

【0010】以下に本発明を更に詳述する。

【作用】

【0011】本発明における樹脂複合型鋼板に使用される粘弾性中間物質(高分子樹脂)層の厚さは特に制限されるものではないが、10～300μmの範囲が好ましく、制振性能の一層の向上を望む場合には、好ましくは30～80μmの範囲が良い。樹脂膜厚さが10μm以下では、樹脂の制振性能、すなわち、外部からの振動エネルギーを熱エネルギーに変換し放散させる効果が急激に減衰し、制振鋼板本来の特性を発揮できなくなるので好ましくない。一方、樹脂膜厚さが300μmを超えても制振性能自体の低下はないが、樹脂自体の強度と鋼板との強度差が大きくなりすぎて、制振鋼板実用上の加工成

形時に鋼板端部のズレ量が大きくなり不利となる。

【0012】本発明では、高分子樹脂(粘弾性中間物質)と表皮鋼板との界面において、ラミネート時に高い粘度を有している樹脂と鉄-亜鉛合金層との接触状態を向上させ、真実接触面積を確保するために、合金化処理材の凹凸の激しい表面を、圧延その他の方法で加工し、鋼板表面の潰れ率を10~80%に管理するものである。これにより、中心線平均粗さ(Ra)を0.3~2.0 μ mの範囲に調整することで、粘度の高い樹脂がラミネート時に鋼板表面の凹凸に追従可能となり、鋼板表面の凹凸によるアンカ効果のみでなく、真実接触面積が増加し、高い接着強度が得られることになる。

【0013】鋼板表面の潰れ率が10%以下では、鋼板表面での凹凸を低減できず、粘度の高い樹脂が表面の凹凸に追従できないために接触強度の改善効果が認められない。一方、潰れ率を80%以上確保するためには、例えば圧延で確保することを考えた場合には圧延加工度が高くなり、めっき層にクラックが発生し、めっき層自体の破壊を生じるため、接着強度は逆に低下することになる。したがって、表面の潰れ率は10~80%の範囲に管理すればよい。

【0014】なお、接着に寄与するカップリング剤の官能基と樹脂の官能基の数を増加させるためには、鋼板表面と樹脂との真実接触面積を高くする必要がある。そのためには、鋼板表面には凹凸の殆どない平滑面では接触面積が小さくなるので、管理された凹凸面が好ましい。そのため、中心線平均粗さで規定されるRaが0.3~2.0 μ mの範囲に管理することが望ましい。合金化処理のままの表面の粗さは2.0~4 μ mであり、このような粗さの大きな表面では、樹脂が凹凸に追従できないためにアンカ効果が発揮されないと同時に真実接触面積も低下し、接着強度は高くない。特にこの現象は、ラミネート時の樹脂の粘度が高い場合に顕著である。具体的には、鋼板表面と樹脂が接触し反応する時の粘度が100センチポアズ以上の場合に顕著となる。一方、表面粗さが0.3 μ m以下の微細な凹凸になると、鋼板表面の凹凸が樹脂層に噛み込むことで発揮されるアンカ効果が小さくなり、また真実接触面積も小さくなり、接着に寄与する鋼板と樹脂との接触面積が確保できず、接着強度は高くない。

【0015】したがって、鋼板表面の潰れ率は10~80%の範囲に規定する。更には、表面粗さをRaで0.3~2.0 μ mの範囲に調整するのが好ましい。この表面状況を得るためには、通常冷延鋼板で行われる軽度の圧延(スキンパス)を行う等々の方法が挙げられる。また、中心線粗さRaを所定範囲で得るためには、圧延用のロールをショットブラスト等の通常の方法でダル加工したロールを用い、所定の粗さになるように、転写率を調整する方法を取れば良い。

【0016】めっき層の厚さは、特に限定されるもので

はなく、通常合金化処理して使用される目付け量の範囲、すなわち20~80g/m²の広い範囲のものに適用可能である。また、鋼板の板厚についても特に制限されるものではない。本発明に用いられる粘弾性中間物質としては、制振性能に優れた各種の樹脂が使用可能であり、例えば、ポリオレフィン系、ポリエステル系、アクリル系、酢酸ビニール系、塩化ビニール系、アクリル系等々の各種樹脂系の高分子樹脂が使用可能である。また、架橋反応を伴う熱硬化型樹脂及び架橋反応を伴わない熱可塑性樹脂の適用が可能であり、樹脂系が何ら制限されないことは言うまでもない。

【0017】上述の如く、粘弾性中間物質と接触するめっき鋼板表面を上記のように、潰れ率、更には表面粗さを管理すれば高い接触強度が得られるが、本発明では、更にカップリング処理を行うことで、樹脂表面と鋼板表面との結合力が向上し、一層優れた接着強度が得られる。

【0018】すなわち、有機材料である樹脂と無機材料である金属を複合させる場合、異質の材料が接する界面の制御が重要であり、この点、界面改質材として機能するカップリング剤が極めて有効であり、樹脂と鋼板の接する界面において両者の結合剤として作用し、接着強度が向上することが判明した。

【0019】カップリング剤は有機と無機とを反応させ、無機と有機との結合を強める効果があり、塗料分野、染色分野等で広く利用されているものであるが、本発明においては、カップリカグ剤は樹脂と鋼板の接する界面において両者の結合剤として作用し、接着強度を向上させ、特に、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、ジルコアルミネート系カップリング剤の1種又は2種以上の使用が極めて有効である。

【0020】シランカップリング剤は、一般式 $YSiX_3$ (但し、Yは合成樹脂の有機マトリックスと結合可能な有機官能基で、例えばビニル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基、メルカプト基等が挙げられ、Xはケイ素原子に結合している加水分解性の基で、例えばORで示されるアルコキシ基等が挙げられる。)で表わされ、その作用機能は、例えば、アルコキシ基ORが外部の水分により加水分解してシラノール基に変化し、生成したシラノール $YSi(OH)_3$ が鋼板や金属フィラの表面に結合しているOH基と脱水縮合反応してシロキサン結合をつくり金属と強固に結合する一方、有機官能基Yが樹脂の有機質表面と反応して橋架けを行うように機能する。

【0021】上記有機官能基Yは、後述する樹脂の種類に応じて選定される。例えば、有機官能基Yがビニル基であれば、樹脂は不飽和ポリエステル、アクリル、ポリエチレン等が好適であり、有機官能基Yがエポキシ基であれば、樹脂はエポキシ、ウレタン、メラミン、熱硬化性ポリエステル、変性ポリエチレン等が好適である。ま

た、有機官能基Yがアミノ基の場合は、樹脂はエポキシ、ウレタン、メラミン、熱硬化性ポリエステル、変性ポリエチレン、ポリ塩化ビニル等が好適である。

【0022】ジルコアルミネート系カップリング剤は、ジルコニウム／アルミニウムを主要骨格とし、これに種々の有機配位子を結合させており、有機配位子の1つは分子の無機部分が疎水及び親水性を安定にして得られるように構成され、他の1つは有機官能基をもっている。ジルコアルミニウム系カップリング剤中に有する官能基としては、アミノ基、カルボキシル基、メタクリルオキシ基、脂肪酸等である。このようなカップリング剤の反応としては、例えばポリエステル樹脂／金属板との反応を考えた場合、ジルコニウム、アルミニウム元素は金属板表面とオキソ基又は水酸基を介して表面と結合し、ジルコアルミネートのカルボキシル基においてポリエステルとのOH基と結合反応する。このため、金属板と樹脂との接着強度が向上するのである。

【0023】チタネート系カップリング剤は中心元素としてチタンを含んだカップリング剤であり、例えば中心元素チタンに結合している親水基の種類としては、(1) イソプロポキシ基を有するもの、(2) オキシ酢酸の残基を有するもの、(3) エチレングリコールの残基を有するものがある。

【0024】アルミニウム系カップリング剤は中心元素としてアルミニウムを含んだアルミニウム有機化合物のカップリング剤であり、例えばアルコレート類〔Al(OR)₃、R：飽和炭化水素〕、キレート類〔分子中に親水性固体(—COOH、—OH等)と結合する部分(アルコ

* オキシ基等)と、有機物に親和する部分(アルキルアセト酢酸基等)をもつもの〕等がある。

【0025】上記以外のカップリング剤で、加水分解しないカップリング剤でも、少量の酢酸等の酸を添加して加水分解が可能になるカップリング剤でも、いずれも本発明に有効である。

【0026】カップリング剤処理は、上記のカップリング剤を使用し、加水分解後、粘弾性樹脂或いは導電性フィラー入り粘弾性樹脂(粘弾性物質中間層)と接着する金属板の表面にロールコーター等の方法で、乾燥後の皮膜量が0.5～100mg/m²になるように塗装する。カップリング剤の乾燥後の皮膜量が0.5mg/m²以下では密着性向上に効果が少ない。また乾燥後の皮膜量が100mg/m²を超えるとカップリング剤層間から剥離が発生し、密着性が劣化する。したがって、金属板表面に塗布・乾燥後のカップリング剤の皮膜量を0.5～100mg/m²とするのが好ましい。なお、カップリング剤の乾燥温度については特に限定しないが、100～180℃の乾燥が望ましい。またカップリング剤と粘弾性樹脂とは180℃を超え、250℃未満で反応させるのが望ましい。

【0027】次に本発明の実施例を示す。

【0028】

【実施例】板厚0.8mmの連鋳アルミキルド鋼板を使用し、溶融亜鉛めっき処理した後、合金化処理(亜鉛目付量45/45g/m²)を行い、鋼板表面の潰れ率と表面粗さを調整した鋼板をスキン鋼板とした。更に鋼板表面に

【表1】

区 分	鋼板表面の潰れ率 (%)	中心線表面粗さ Ra(μm)	カップリング剤の種類	カップリング剤の乾燥後の皮膜量 (mg/m ²)	T剥離強度 (kg/25mm)
比較例 1	50	1.0	シランカップリング剤	0.1	6.5
本発明例 1				10	13.0
" 2				80	12.5
比較例 2				150	7.0
" 3			チタネート系カップリング剤	0.1	6.0
本発明例 3				0.5	12.0
" 4				50	13.0
比較例 4				150	6.5
" 5			アルミニウム系カップリング剤	0.1	6.0
本発明例 5				10	13.5
" 6				50	13.5
比較例 6				150	7.0
" 7			ジルコアルミネート系カップリング剤	0.1	6.5
本発明例 7				0.5	13.5
" 8				50	14.0
比較例 8				150	7.0

(注) シランカップリング剤は信越シリコン社製KBM403を使用した。

チタネート系カップリング剤は味の素(株)社製KR44を使用した。

アルミニウム系カップリング剤は味の素(株)社製AL-Mを使用した。

ジルコアルミネート系カップリング剤は楠本化成(株)製CPGを使用した。

7			8		
区 分	鋼板表面の 潰れ率 (%)	中心線 表面粗さ Ra(μm)	カップリング剤の 種類	カップリング剤の 乾燥後の皮膜量 (mg/m ²)	T剥離強度 (kg/25mm)
比較例 9	80	0.8	シランカップリング剤 +チタンネート系 カップリング剤	0.1	6.0
本発明例 9				0.5	14.0
" 10				100	14.0
比較例 10				150	6.0
比較例 11	0	3.0	チタネート系 カップリング剤	50	7.5
本発明例 11	10	2.0		"	13.0
" 12	80	0.8		"	12.0
比較例 12	90	0.9		"	7.5
" 13	0	3.0	アルミニウム系 カップリング剤	"	7.0
本発明例 13	80	0.8		"	13.0
比較例 14	90	0.9		"	7.5
" 15	0	3.0	シランカップリング剤	0	6.0
" 16				50	6.5
" 17				150	7.0
" 18				50	7.0

(注) カップリング剤については表1の脚注を参照。

に示すようにカップリング剤処理を行った。

【0029】すなわち、カップリング剤を加水分解後、表1、2に示すようにスキン鋼板表面にロールコーターでカップリング剤を塗布し、乾燥後、そのスキン鋼板上に粘弾性樹脂を乾燥後の膜厚が50μmになるように塗布した。粘弾性樹脂としては架橋剤としてコロレートL(日本ポリウレタン工業製)を5部配合した平均分子量12,000、Tg=-10℃のポリエステル樹脂を使用した。塗布樹脂を乾燥後、更にその上に、同じカップリング剤処理を施した他のスキン鋼板を重ね合わせ、プレス成形することにより複合型制振材を得た。この複合型制振材のT剥離強度を評価した。T剥離強度はJISK*

*6854に準じて測定した。その結果を表1、2に併記する。

【0030】表1、2より明らかなように、鋼板表面の潰れ率が適切であり且つカップリング剤処理を施した本発明例は、いずれも優れた接着強度を示している。

【0031】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、鋼板2枚以上と粘弾性中間物質層とから構成される樹脂複合型鋼板において、各種の成形加工時に樹脂剥離を生じることなく、安定した高い接着強度を有する樹脂複合型鋼板のラミネートが可能である。

フロントページの続き

(72)発明者 齊藤隆司

兵庫県加古川市平岡町二俣1011神鋼二俣社
宅A3-305